

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-332554

(P2003-332554A)

(43) 公開日 平成15年11月21日 (2003. 11. 21)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

H 0 1 L 27/148

識別記号

F I

H 0 1 L 27/14

テーマコード(参考)

B 4 M 1 1 8

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2002-133988(P2002-133988)

(22) 出願日 平成14年5月9日 (2002. 5. 9)

(71) 出願人 391051588

富士フイルムマイクロデバイス株式会社  
宮城県黒川郡大和町松坂平1丁目6番地

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社  
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 安海 貞二

宮城県黒川郡大和町松坂平1丁目6番地  
富士フイルムマイクロデバイス株式会社内

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

Fターム(参考) 4M118 AB01 BA10 DA18 DA20 DA27

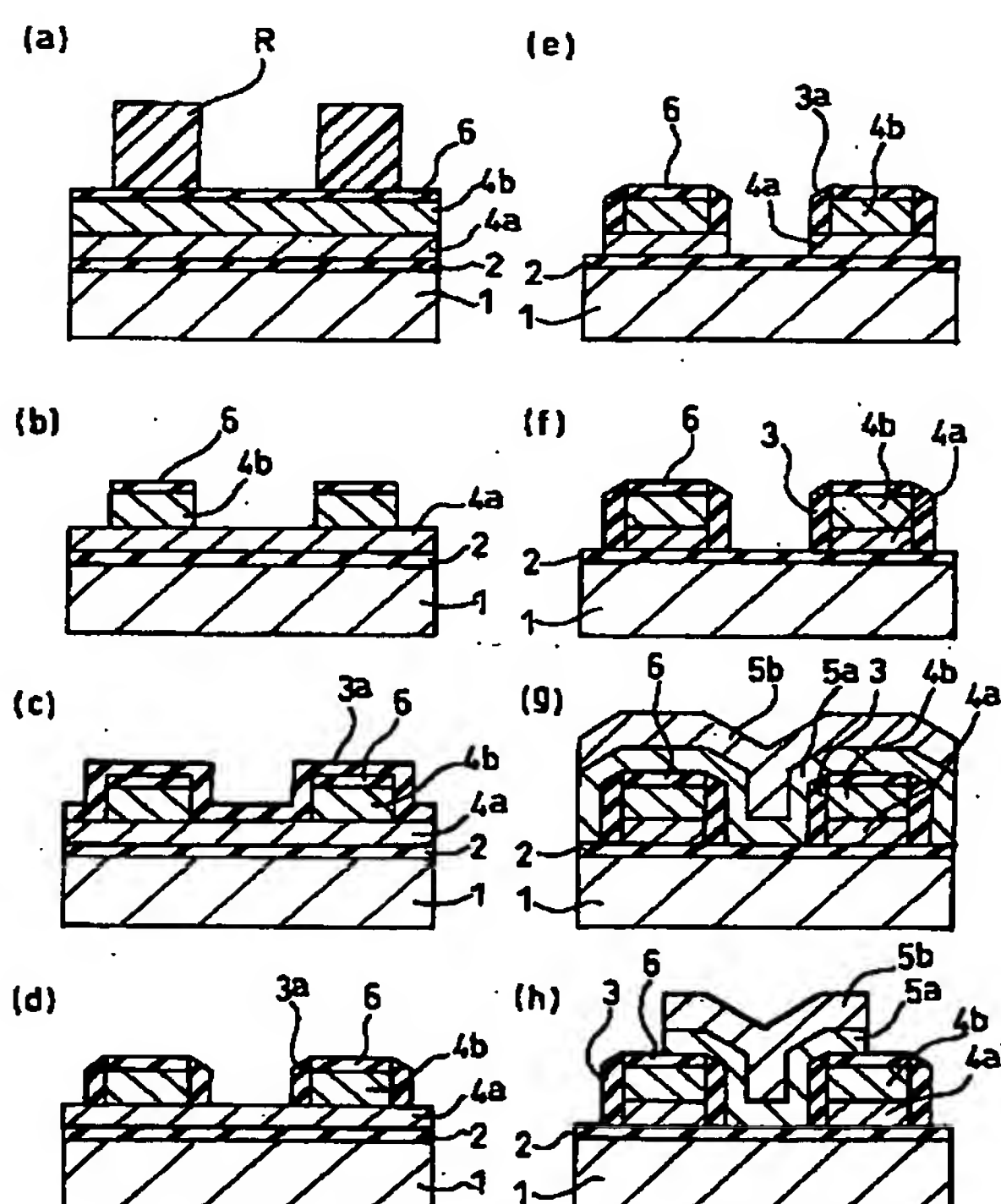
DA28 DB05 EA14 EA17 EA20

(54) 【発明の名称】 固体撮像素子の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 半導体基板表面の絶縁膜の劣化を防ぎ、特性の優れた固体撮像素子を製造する方法を提供する。

【解決手段】 シリコン基板1表面に、第1の絶縁膜2を介して配列形成される複数の第1層電荷転送電極をパターンニングするに際し、第1の絶縁膜2上の多結晶シリコン層4aを残した状態で一旦パターンニングし、周りを第3の絶縁膜3aで被覆する。次いで、この絶縁膜3aの側壁残しを行った後に側壁絶縁膜をマスクとして多結晶シリコン層4aをエッチングして、第1の絶縁膜を露呈せしめる。そして、側壁絶縁膜下の多結晶シリコン層4aを酸化して、電極間絶縁膜3を形成する。



BEST AVAILABLE COPY

(2)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体基板表面の第1の絶縁膜上に、複数の電荷転送電極が形成された固体撮像素子の製造方法であって、

前記第1の絶縁膜上に、前記電荷転送電極の少なくとも一部を構成するシリコン系導電性膜を含む第1の導電性膜を形成する第1の導電性膜形成工程と、

この上層に第2の絶縁膜を形成する工程と、

フォトリソグラフィにより前記第2の絶縁膜をパターンニングすると共に、前記シリコン系導電性膜の少なくとも一部を残して前記第1の導電性膜をパターンニングし、前記第1の導電性膜と前記第2の絶縁層との2層構造パターンを形成する工程と、

前記2層構造パターンを覆うように、基板表面全体に第3の絶縁膜を形成する工程と、

前記2層構造パターンの側壁にのみ前記第3の絶縁膜を残すように前記第3の絶縁膜を、異方性エッチングする側壁絶縁膜形成工程と、

前記第3の絶縁膜をマスクとして前記第1の絶縁膜上に残留する前記シリコン系導電性膜をエッチングする工程と、

前記2層構造パターンの側壁に残る前記第3の絶縁膜下の前記シリコン系導電性膜を酸化し、酸化シリコン膜を形成する工程と、

この上層に、前記2層構造パターン全体を覆う第2の導電性膜を形成する第2の導電性膜形成工程と、

少なくとも前記2層構造パターンの上方に位置する前記第2の導電性膜を除去する電極パターンニング工程を含む固体撮像素子の製造方法。

【請求項2】 請求項1記載の製造方法であって、前記第1の導電性膜形成工程は、シリコン系導電性膜を形成する工程と、前記シリコン系導電性膜の上層に金属膜あるいは金属シリサイド膜を形成する工程とを含み、前記2層構造パターンの形成工程は、前記シリコン系導電性膜をエッチングストッパとしてエッチングする工程を含む固体撮像素子の製造方法。

【請求項3】 請求項1または2記載の製造方法であって、

前記第2の導電性膜形成工程は、シリコン系導電性膜の形成工程と、前記シリコン系導電性膜を覆う金属膜あるいは金属シリサイド膜を形成する工程とを含む固体撮像素子の製造方法。

【請求項4】 請求項1ないし3のいずれか1項記載の製造方法であって、

前記シリコン系導電性膜は、高濃度ドーパの多結晶シリコン膜である固体撮像素子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、固体撮像素子の製造方法に関し、特に半導体基板表面に形成された絶縁膜

2

のダメージを低減することができる固体撮像素子の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 エリアセンサ等に用いられるCCD固体撮像素子は、光電変換部からの信号電荷を転送するための電荷転送電極を有する。電荷転送電極は、半導体基板に形成された電荷転送路上に複数隣接して配置され、順次駆動される。

【0003】 固体撮像素子は、大型化および画素数の増加に伴って信号電荷の高速転送が必要となっており、電荷転送電極を高速パルスで駆動する場合、隣接する電荷転送電極の電極間距離（ギャップ）を狭く形成する

（0.1  $\mu\text{m}$ 以下）必要がある。また、電極間の絶縁は、高い電氣的耐圧が要求される。

【0004】 このような要求を満たす電荷転送電極を製造する場合、電荷転送電極をパターンニング工程によって1個おきに形成し、電極間絶縁膜を形成後、残りの電荷転送電極を形成する。この場合、電荷転送電極のパターンニング工程において、半導体基板表面の絶縁膜がエッチングガスに曝される時間が長くなると、膜減りが生じたり、膜室劣化が生じたりする問題がある。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は前記実情に鑑みてなされたもので、半導体基板表面の絶縁膜の劣化を防ぎ、特性の優れた固体撮像素子を製造する方法を提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明の固体撮像素子の製造方法は、半導体基板表面の第1の絶縁膜上に、複数の電荷転送電極が形成された固体撮像素子の製造方法であって、前記第1の絶縁膜上に、前記電荷転送電極の少なくとも一部を構成するシリコン系導電性膜を含む第1の導電性膜を形成する第1の導電性膜形成工程と、この上層に第2の絶縁膜を形成する工程と、フォトリソグラフィにより前記第2の絶縁膜をパターンニングすると共に、前記シリコン系導電性膜の少なくとも一部を残して前記第1の導電性膜をパターンニングし、前記第1の導電性膜と前記第2の絶縁層との2層構造パターンを形成する工程と、前記2層構造パターンを覆うように、基板表面全体に第3の絶縁膜を形成する工程と、前記2層構造パターンの側壁にのみ前記第3の絶縁膜を残すように前記第3の絶縁膜を、異方性エッチングする側壁絶縁膜形成工程と、前記第3の絶縁膜をマスクとして前記第1の絶縁膜上に残留する前記シリコン系導電性膜をエッチングする工程と、前記2層構造パターンの側壁に残る前記第3の絶縁膜下の前記シリコン系導電性膜を酸化し、酸化シリコン膜を形成する工程と、この上層に、前記2層構造パターン全体を覆う第2の導電性膜を形成する第2の導電性膜形成工程と、少なくとも前記2層構造パターンの上方に位置する前記第2の導電性膜を除去する電極



(3)

3

パターンニング工程を含むものである。

【0007】このような方法によれば、半導体基板表面の第1の絶縁膜がエッチング雰囲気中に曝されるのは、シリコン系導電性膜のエッチング工程のみであるため、エッチング選択性が高く、第1の絶縁膜の劣化を防止することができる。また、シリコン系導電性膜のエッチングは側壁絶縁膜をマスクとして行なわれるため、新たなマスクを形成する必要がなく、またこのシリコン系導電性膜は酸化により容易に酸化シリコン膜と化し絶縁膜となるため、工程も簡単である。

【0008】また、2層構造パターンの形成のためのエッチングに際しては、第1の絶縁膜が露呈しない程度にわずかに第1の導電性膜が残留するようにすればよく、途中で適宜エッチングを止めるようにすればよい。

【0009】本発明の製造方法における前記第1の導電性膜形成工程は、シリコン系導電性膜を形成する工程と、前記シリコン系導電性膜の上層に金属膜あるいは金属シリサイド膜を形成する工程とを含み、前記2層構造パターンの形成工程は、前記シリコン系導電性膜をエッチングストッパとしてエッチングする工程を含むものである。このように、シリコン系導電性膜をエッチングストッパとしてパターンニングするようにすれば、エッチング精度が高くなり、作業性が向上する。

【0010】本発明の製造方法における前記第2の導電性膜形成工程は、シリコン系導電性膜の形成工程と、前記シリコン系導電性膜を覆う金属膜あるいは金属シリサイド膜を形成する工程とを含むものである。

【0011】本発明の製造方法における前記シリコン系導電性膜は、高濃度ドーパの多結晶シリコン膜である。高濃度ドーパの多結晶シリコン膜を用いることにより酸化速度が高くなるため、側壁絶縁膜下の多結晶シリコン膜の酸化が容易となる。また多結晶シリコン膜は、例えば減圧CVD法などにより、段差被覆性の良好な膜を形成するのが容易であり、ドーピングにより、より低抵抗化を図ることが可能である上、タングステンなどの金属層との密着性も良好である。

【0012】以上のように、本発明の方法によれば、第1の絶縁膜に損傷を与えることなく、電荷転送電極の側壁から成膜された高品質の絶縁膜によって微細幅の電極間絶縁膜を構成することができるため、電気的耐圧の高い固体撮像素子を提供することが可能となる。

【0013】望ましくは、前記電極間絶縁膜によって形成される電荷転送電極間の間隔は、 $0.1\mu\text{m}$ 以下である。電荷転送電極間の間隔が $0.1\mu\text{m}$ 以下の場合、電極間に絶縁膜を充填するのは究めて困難であるが、本発明の構造の場合、電極間絶縁膜を覆うようにシリコン系導電膜からなる導電性膜が形成され、電荷転送電極を構成しているため、効率よく信頼性の高い固体撮像素子を提供することができる。

【0014】また、前記電荷転送電極は、前記シリコン

4

系材料からなるシリコン系導電性膜と、この上層に形成された金属膜または金属シリサイドとの2層構造膜で構成することにより、低抵抗化を図ることが可能となる。

【0015】また、金属膜または金属シリサイド膜の頂面は絶縁膜で被覆されているため、第2の導電性膜が前記第1の導電性膜上に乗り上げた形状となっても電氣的短絡を生じるおそれもなく、信頼性の向上を図ることが可能となる。

【0016】さらに、第1および第2の導電性膜が、タングステンを含むように構成することにより、上記効果に加え、遮光効果が良好であり、しかも遮光膜がオーバーラップした状態で形成されているため完全な遮光が可能となり、従来必要であった遮光膜が不要となり、低コストで信頼性の高い固体撮像素子を得ることが可能となる。

【0017】

【発明の実施の形態】以下本発明の実施の形態について図面を参照して説明する。

【0018】（第1の実施の形態）第1の実施の形態の製造方法は、第1層の電荷転送電極と第2層の電荷転送電極とが電極間絶縁膜によって分離されて交互に配置され、境界近傍において、第1の電荷転送電極の上方に第2の電荷転送電極が重なっている固体撮像素子を製造するものである。

【0019】この固体撮像素子は、高濃度ドーパされた多結晶シリコン膜4aとタングステンシリサイド膜4bからなる第1層の電荷転送電極と、高濃度ドーパされた多結晶シリコン膜5aとタングステンシリサイド膜5bからなる第2層の電荷転送電極を有し、それらは、第1層の電荷で転送電極の側壁に成膜された電極間絶縁膜3によって分離される。

【0020】次に、図1を用いてこの固体撮像素子の製造工程について説明する。まず、図1(a)に示すように、n型のシリコン基板1表面に、膜厚 $15\text{nm}$ の酸化シリコン膜と、膜厚 $50\text{nm}$ の窒化シリコン膜と、膜厚 $10\text{nm}$ の酸化シリコン膜を形成し、3層構造の第1の絶縁膜（以下、ゲート絶縁膜と記述する。）2を形成する。続いて、このゲート絶縁膜2上に、Heで希釈した $\text{SiH}_4$ と $\text{PH}_3$ との混合ガスを反応性ガスとして用いた減圧CVD法により、膜厚 $0.4\mu\text{m}$ の高濃度ドーパの多結晶シリコン膜4aを形成する。 $\text{WF}_6$ と $\text{SiH}_4$ を用いたCVD法によりタングステンシリサイド膜4bを形成する。このときの基板温度は $300\sim 500^\circ\text{C}$ とする。続いて、減圧CVD法により酸化シリコン膜からなる第2の絶縁膜6を形成し、そしてこの上層にTDURと称する東京応化製のレジストを厚さ $0.8\sim 1.4\mu\text{m}$ となるように塗布する。

【0021】そして、フォトリソグラフィにより、所望のマスクを用いて露光し、現像、水洗を行い、パターン幅 $0.35\mu\text{m}$ のレジストパターンRを形成する。この

(4)

5

とき解像限界が $0.35\mu\text{m}$ であった。

【0022】この後、図1(b)に示すように、 $\text{Cl}_2$ と $\text{O}_2$ との混合ガスを用いた反応性イオンエッチングによりレジストパターンRをマスクとし、多結晶シリコン膜4aをエッチングストッパとして、第2の絶縁膜6、タングステンシリサイド膜4bをパターンニングした後、選択的にエッチング除去し、レジストパターンRを剥離除去する。ここではECRあるいはICPなどのエッチング装置を用いるのが望ましい。

【0023】次いで、図1(c)に示すように、 $\text{TEOS}$ と $\text{O}_2$ との混合ガスを用いた減圧CVD法により膜厚 $30\text{nm}$ の酸化シリコン膜からなる第3の絶縁膜3aを形成する。

【0024】そして、図1(d)に示すように、異方性エッチングにより、垂直方向にのみエッチングを進行させ、タングステンシリサイド膜4bの側壁にのみ第3の絶縁膜(酸化シリコン膜)3aを残すようにエッチングを行う。

【0025】次に、図1(e)に示すように、第3の絶縁膜3aをマスクとして、 $\text{HBr}$ と $\text{O}_2$ の混合ガスを用いた反応性イオンエッチングにより、多結晶シリコン膜4aを選択的に除去する。そして、図1(f)に示すように、第3の絶縁膜3aの下方に残った多結晶シリコン膜4aを酸化し、酸化シリコン膜からなる電極間絶縁膜3とする。

【0026】この後、図1(g)に示すように、 $\text{SiH}_4$ と $\text{PH}_3$ の混合ガスを用いたCVD法により膜厚 $0.3\mu\text{m}$ の高濃度ドープの多結晶シリコン膜5aを形成し、さらに $\text{WF}_6$ と $\text{SiH}_4$ を用いたCVD法によりタングステンシリサイド膜5bを形成する。そして、フォトリソグラフィによりパターンニングして、多結晶シリコン膜4aとタングステンシリサイド膜4bの上方の多結晶シリコン膜5aとタングステンシリサイド膜5bを除去し、第1層の電荷転送電極との境界近傍においてオーバーラップ部分を有する第2層の電荷転送電極を得る。なお、図1では、重なった部分を強調して記載しているが、実際には、ごくわずかである。

【0027】以上説明したように、この固体撮像素子の製造方法は、第1層の電荷転送電極をパターンニングするに際し、多結晶シリコン層4aを残した状態で一旦パターンニングし、周りを第3の絶縁膜3aで被覆し、この絶縁膜3aの側壁残しを行った後、残った第3の絶縁膜3aをマスクとして多結晶シリコン層4aをエッチングし、ゲート絶縁膜2を露呈せしめるようにし、第3の絶縁膜3aの下方の多結晶シリコン層4aを酸化するようにしているので、ゲート絶縁膜2へのダメージが低減される。

【0028】なお、以上の説明では、多結晶シリコン膜4a、4bの上方の導電性膜としてタングステンシリサイド膜5a、5bを用いたが、タングステンをを用いても

6

よい。また、タンタル、チタン、モリブデン、コバルト、あるいはこれらのシリサイド、あるいはアルミニウムなどでもよい。

【0029】(第2の実施の形態)次に本発明の第2の実施の形態について説明する。第1の実施の形態では、多結晶シリコン膜4aとタングステンシリサイド膜4bとの界面までエッチングを行うようにしたが(図1

(b)参照)、この例では、多結晶シリコン膜4aの途中までエッチングする。多結晶シリコン膜4aのエッチングは、残った多結晶シリコン膜4aがゲート絶縁膜2の表面を保護可能な程度に薄くなるまで行う。

【0030】図2(a)ないし(d)にその製造工程の一部を示す。図2(b)の工程において、多結晶シリコン膜4aの途中までエッチングすることを除いて、図1(a)ないし(d)と同様であるので、説明を省略する。

【0031】このような方法とすると、第3の絶縁膜3aをマスクとするパターンニング工程および第3の絶縁膜3aの下方の多結晶シリコン膜4aの酸化工程が短縮できる。

【0032】(第3の実施の形態)次に本発明の第3の実施の形態について説明する。第1の実施の形態および第2の実施の形態では、第2層の電荷転送電極が、第1層の電荷転送電極の上方に絶縁膜を介して重なるオーバーラップ部分を有するものであるが、この例では、図3に示すように、表面を平坦化している。すなわち、上層側の導電性膜(多結晶シリコン膜5aとタングステンシリサイド膜5b)を、フォトリソグラフィを用いることなくエッチバックにより、第2の絶縁膜6が露呈するまで異方性エッチングを行い、表面を平坦化している。

【0033】製造に際しては、図1(g)の工程までは第1の実施の形態とまったく同様にして形成し、パターンニング工程でフォトリソグラフィを用いることなく異方性エッチングを行うようにした点が異なるのみである。

【0034】かかる方法によれば製造が容易でかつ、表面の平坦化を図ることが可能となる。また、表面の平坦化を図ることができるため、この上層に配線構造を形成するような場合にも効率よく高精度の微細パターン形成を行うことが可能となる。また、減圧CVD法により段差被覆性の良好なタングステン膜を形成することができ、また同時に遮光効果をもたせるようにすることも可能である。

【0035】(第4の実施の形態)次に本発明の第4の実施の形態について説明する。第1ないし第3の実施の形態では、導電性膜を多結晶シリコン層と金属を含む導電性膜との2層構造で構成したが、この例では、電荷転送電極を単層構造としている。

【0036】次に、この固体撮像素子の製造工程について説明する。まず、図4(a)に示すように、n型のシリコン基板1表面に、膜厚 $15\text{nm}$ の酸化シリコン膜



(5)

7

と、膜厚50nmの窒化シリコン膜と、膜厚10nmの酸化シリコン膜を形成し、3層構造のゲート絶縁膜2を形成する。続いて、このゲート絶縁膜2上に、 $\text{SiH}_4$ と $\text{PH}_3$ との混合ガスを反応性ガスとして用いた減圧CVD法により、膜厚0.4 $\mu\text{m}$ の高濃度ドープの多結晶シリコン膜4を形成する。次いで、減圧CVD法により酸化シリコン膜からなる第2の絶縁膜6を形成し、さらにこの上層にTDURと称する東京応化製のレジストを厚さ0.8~1.4 $\mu\text{m}$ となるように塗布する。

【0037】そして、フォトリソグラフィにより、所望のマスクを用いて露光し、現像、水洗を行い、パターン幅0.35 $\mu\text{m}$ のレジストパターンRを形成する。このとき解像限界が0.35 $\mu\text{m}$ であった。

【0038】この後、図4(b)に示すように、 $\text{Cl}_2$ と $\text{O}_2$ との混合ガスをを用いた反応性イオンエッチングによりレジストパターンRをマスクとし、第2の絶縁膜6、多結晶シリコン膜4の一部を、選択的にエッチング除去し、レジストパターンRを剥離除去する。ここではECRあるいはICPなどのエッチング装置を用いるのが望ましい。

【0039】次いで、図4(c)に示すように、 $\text{TEOS}$ と $\text{O}_2$ の混合ガスをを用いた減圧CVD法により膜厚30nmの酸化シリコン膜からなる第3の絶縁膜3aを形成する。

【0040】そして、図3(d)に示すように、異方性エッチングにより、垂直方向にのみエッチングを進行させ、電極となる領域の側壁にのみ第3の絶縁膜3aを残すようにエッチングを行い、残った第3の絶縁膜3aをマスクとして、 $\text{HBr}$ と $\text{O}_2$ の混合ガスをを用いた反応性イオンエッチングにより、多結晶シリコン膜4を選択的に除去する。次いで、図3(e)に示すように、第3の絶縁膜3aの下方部分の多結晶シリコン膜4aを酸化し、第3の絶縁膜3aと合わせて電極間絶縁膜3とす

8

る。

【0041】この後、 $\text{Si}_4$ と $\text{PH}_3$ の混合ガスをを用いたCVD法により膜厚0.3 $\mu\text{m}$ の高濃度ドープの多結晶シリコン膜5を形成する。そして、図3(f)に示すように、エッチバックを行い表面を平坦化し、電極の側壁に成膜した電極間絶縁膜3によって分離された電荷転送電極を得る。なお、平坦化は、CMPを用いてもよい。

【0042】

【発明の効果】以上説明してきたように、本発明によれば、半導体基板表面の第1の絶縁膜を露呈させることなく電荷転送電極のパターニングを行い、最後に側壁絶縁膜をマスクとしてエッチングを行うことにより第1の絶縁膜を露呈せしめるようにしているため、電氣的耐圧を劣化させることなく高速転送が可能で、低消費電力の電荷転送素子を形成することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施の形態の固体撮像素子の製造工程を示す図

【図2】本発明の第2の実施の形態の固体撮像素子の製造工程の一部を示す図

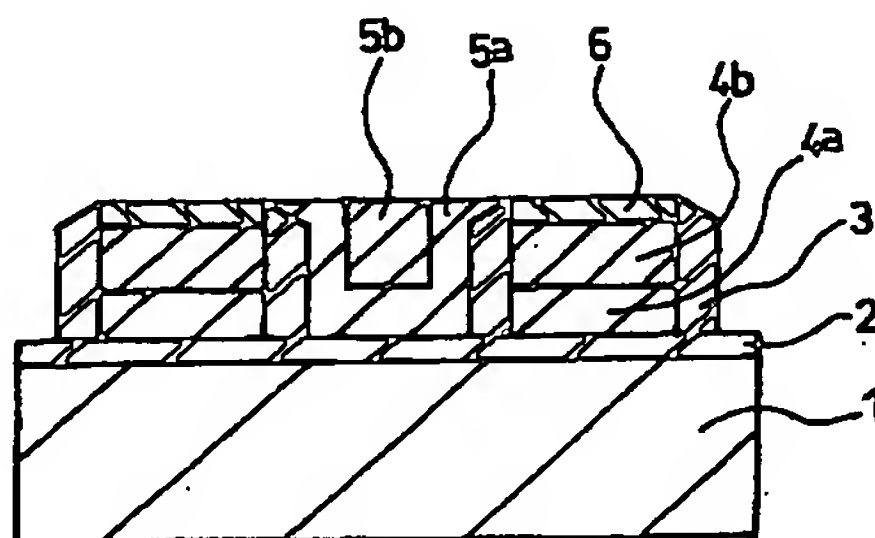
【図3】本発明の第3の実施の形態の方法で形成した固体撮像素子を示す図

【図4】本発明の第4の実施の形態の固体撮像素子の製造工程を示す図

【符号の説明】

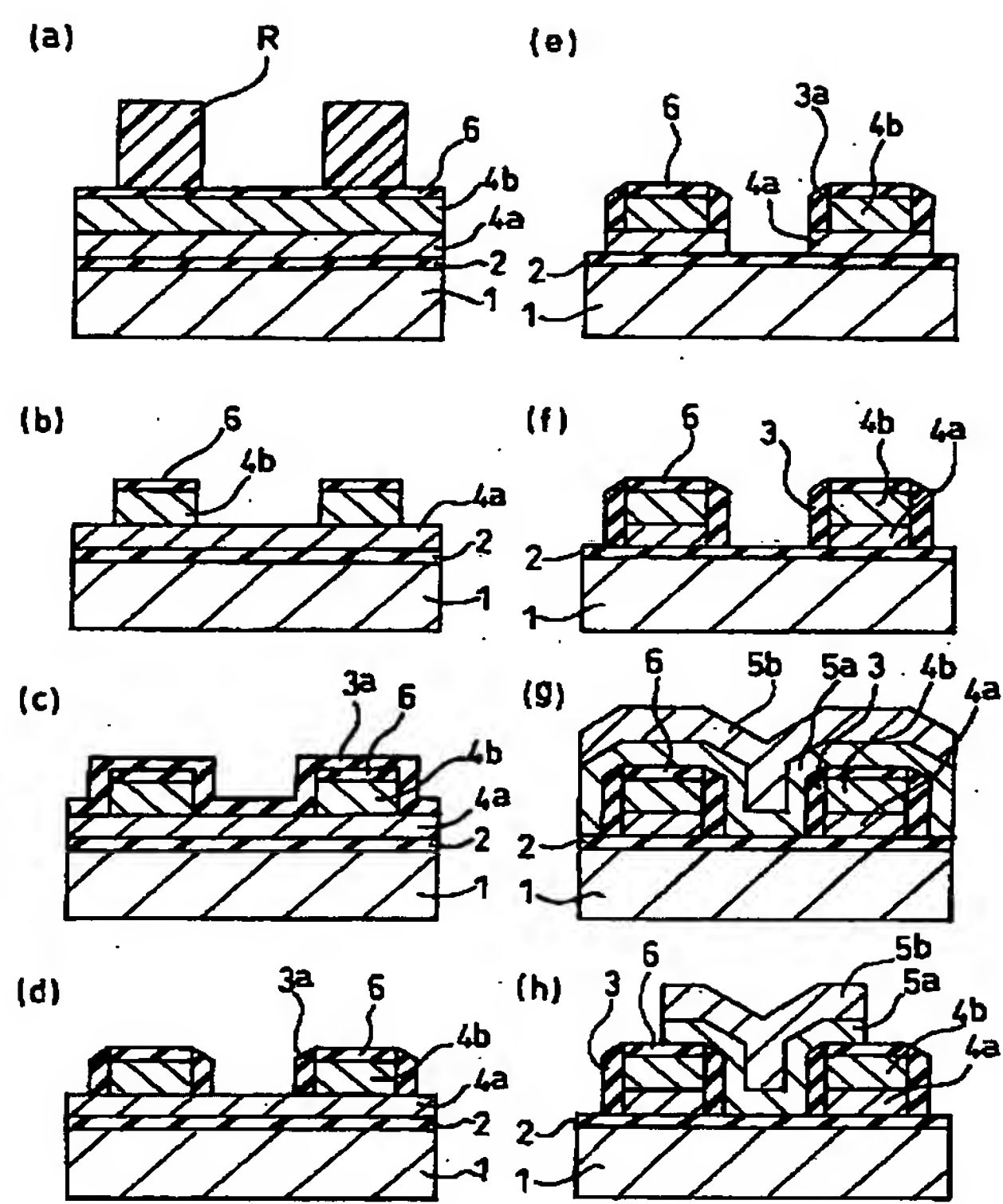
- 1・・・シリコン基板
- 2・・・第1の絶縁膜（ゲート絶縁膜）
- 3a・・・第3の絶縁膜（酸化シリコン膜）
- 3・・・電極間絶縁膜
- 4、5・・・多結晶シリコン膜
- 4a、5a・・・多結晶シリコン膜
- 4b、5b・・・タングステンシリサイド膜
- 6・・・第2の絶縁膜（酸化シリコン膜）

【図3】

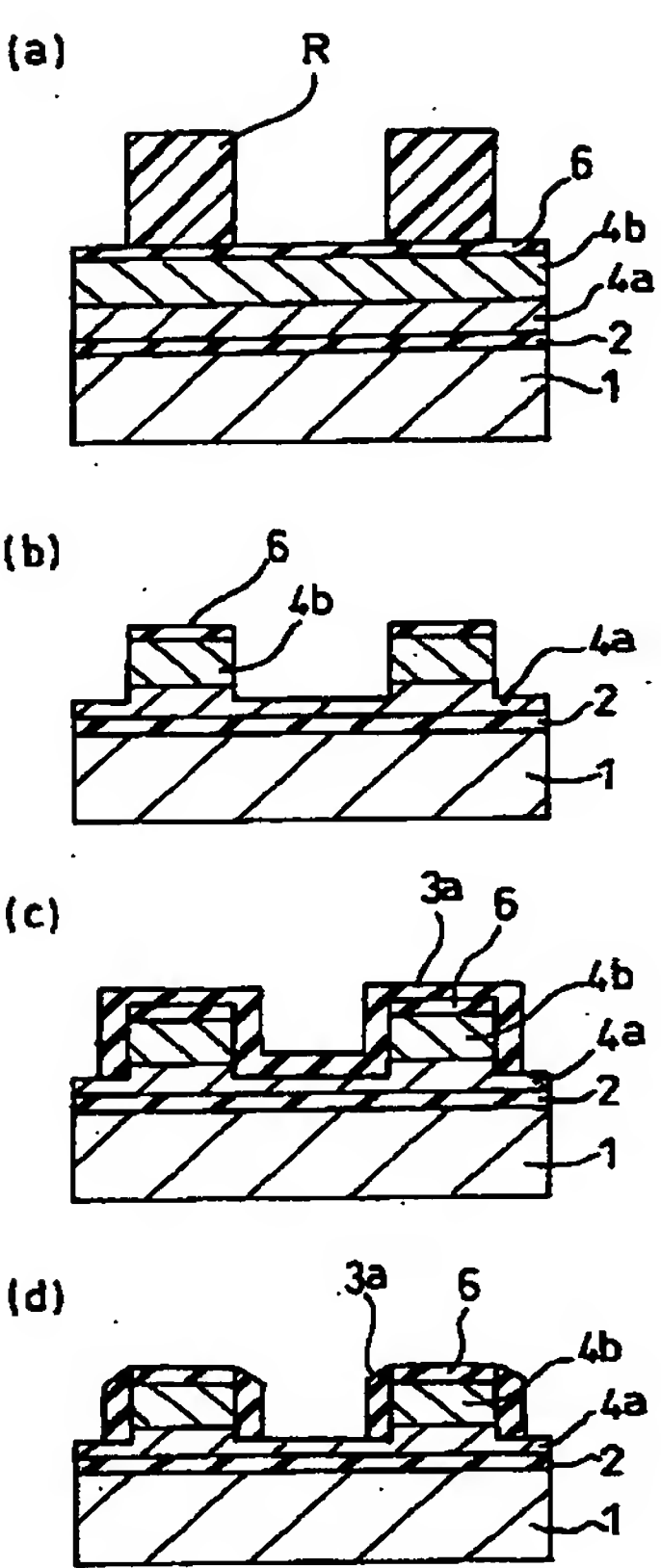


(6)

【図1】

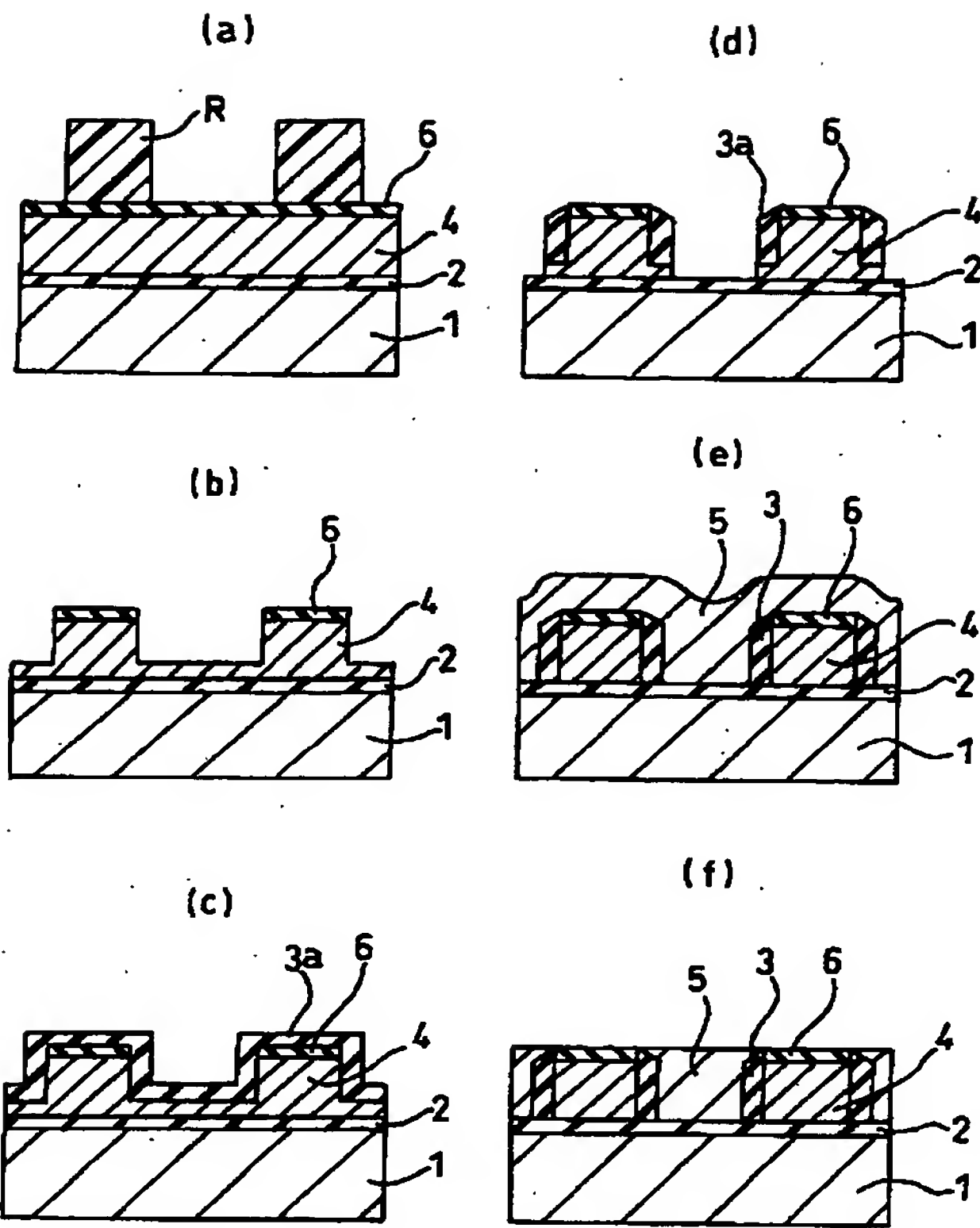


【図2】



(7)

【図4】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**